

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

⑦

(11)Publication number : 11-193461
(43)Date of publication of application : 21.07.1999

(51)Int.CI. C23C 16/18
B32B 15/08
// H05K 1/03
H05K 3/38

(21)Application number : 09-368136

(71)Applicant : ARISAWA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 29.12.1997

(72)Inventor : MARUYAMA MICHIO
KOBAYASHI KOICHI**(54) PRODUCTION OF BASE MATERIAL HAVING COPPER LAYER****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a base material having a two layer type copper layer capable of stably obtaining the adhesive strength between a polyimide film and a copper layer in an ordinary condition by subjecting the polyimide film to heat treatment.

SOLUTION: A polyimide film previously subjected to primary heat treatment is coated with a polyimide silicone varnish and is thereafter subjected to secondary heat treatment, and the surface of the polyimide silicone varnish is deposited with copper grains by their thermal decomposition of copper formate, electroless plating, vapor deposition, sputtering, ion plating, CVD or the like.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-193461

(43)公開日 平成11年(1999)7月21日

(51)Int.Cl.*
C 23 C 16/18
B 32 B 15/08
// H 05 K 1/03
3/38

識別記号
6 1 0
F I

C 23 C 16/18
B 32 B 15/08
H 05 K 1/03
3/38
R
6 1 0 N
A

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全6頁)

(21)出願番号 特願平9-368136

(22)出願日 平成9年(1997)12月29日

(71)出願人 000155698
株式会社有沢製作所
新潟県上越市南本町1丁目5番5号
(72)発明者 丸山 通夫
新潟県上越市南本町1丁目5番5号 株式
会社有沢製作所内
(72)発明者 小林 耕一
新潟県上越市南本町1丁目5番5号 株式
会社有沢製作所内
(74)代理人 弁理士 吉井 剛 (外1名)

(54)【発明の名称】 銅層を有する基材の製造方法

(57)【要約】

【課題】 ポリイミドフィルムを熱処理することにより、常態時のポリイミドフィルムと銅層との密着強度を安定的に得られる2層タイプの銅層を有する基材の製造方法を提供するものである。

【解決手段】 予め第一熱処理を施したポリイミドフィルムにポリイミドシリコーンワニスをコーティングした後、第二熱処理を施し、続いて、ポリイミドシリコーンワニスの上に蟻酸銅の熱分解、無電解メッキ、蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、CVDなどにより銅粒子を堆積せしめるものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 予め第一熱処理を施したポリイミドフィルムにポリイミドシリコーンワニスをコーティングした後、第二熱処理を施し、続いて、ポリイミドシリコーンワニスの上に蟻酸銅の熱分解、無電解メッキ、蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、CVDなどにより銅粒子を堆積せしめることを特徴とする銅層を有する基材の製造方法。

【請求項2】 請求項1記載の銅層を有する基材の製造方法において、ポリイミドフィルムは、テンションをかけない状態で300～350℃の第一熱処理を施され、含水率が0.6～0.9%に設定されたものであることを特徴とする銅層を有する基材の製造方法。

【請求項3】 請求項1、2いずれか1項に記載の銅層を有する基材の製造方法において、ポリイミドフィルムにポリイミドシリコーンワニスのコーティングを行った後、該ポリイミドフィルムを乾燥することを特徴とする銅層を有する基材の製造方法。

【請求項4】 請求項1、2いずれか1項に記載の銅層を有する基材の製造方法において、ポリイミドフィルムにポリイミドシリコーンワニスのコーティングを行った後、該ポリイミドフィルムを乾燥し、続いて、該ポリイミドフィルムに300～350℃で第二熱処理を施すことを特徴とする銅層を有する基材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、一般的にメッキ法と称される接着剤レス（接着剤なし）の銅層を有する基材、具体的には銅張りポリイミドフィルムを製造する方法の改良に関するものであり、より詳しくは、ポリイミドフィルムに銅層がより強固に密着したもので、特に電気・電子材料分野において好適に使用されるものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】銅層を有するポリイミドフィルムの製造方法としては、一般に銅箔上にポリイミドの前駆体であるポリアミド酸を塗布後、熱硬化することによって得られるキャスティング基板と、ポリイミドフィルムにスパッタリング、蒸着、無電解メッキなどで導通層となる金属薄膜、一般的には銅層を直接形成した後、電気メッキで銅層の厚付けを行うことによって得られるメタライジング基板とがある（特開平6-158337号、電子材料1996年10月号P13～P16）。

【0003】前者は、金属層の密着強度が高く安定しているという長所を有する。

【0004】一方、後者は銅層の厚さを任意に調整し得るという長所を有するものの銅層の密着強度がそれ程高くないという欠点を有する。

【0005】そこで、後者の場合にはポリイミドフィル

ムの表面に、例えばアルカリ処理、プラズマ処理、コロナ処理、シリコーンカップリング剤処理を施して銅層との密着強度を高める工夫をしているが、未だ不十分である。特に高温雰囲気下に長時間放置後の密着力が不十分である。

【0006】本発明は、吸湿性の高いポリイミドフィルムを物理的、或いは化学的に処理することなく、ポリイミドフィルムを熱処理することにより、常時時のポリイミドフィルムと銅層との密着強度を安定的に得られる2層タイプの銅層を有する基材の製造方法を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨を説明する。

【0008】予め第一熱処理を施したポリイミドフィルムにポリイミドシリコーンワニスをコーティングした後、第二熱処理を施し、続いて、ポリイミドシリコーンワニスの上に蟻酸銅の熱分解、無電解メッキ、蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、CVDなどにより銅粒子を堆積せしめることを特徴とする銅層を有する基材の製造方法に係るものである。

【0009】また、請求項1記載の銅層を有する基材の製造方法において、ポリイミドフィルムは、テンションをかけない状態で300～350℃の第一熱処理を施され、含水率が0.6～0.9%に設定されたものであることを特徴とする銅層を有する基材の製造方法に係るものである。

【0010】また、請求項1、2いずれか1項に記載の銅層を有する基材の製造方法において、ポリイミドフィルムにポリイミドシリコーンワニスのコーティングを行った後、該ポリイミドフィルムを乾燥することを特徴とする銅層を有する基材の製造方法に係るものである。

【0011】また、請求項1、2いずれか1項に記載の銅層を有する基材の製造方法において、ポリイミドフィルムにポリイミドシリコーンワニスのコーティングを行った後、該ポリイミドフィルムを乾燥し、続いて、該ポリイミドフィルムに300～350℃で第二熱処理を施すことを特徴とする銅層を有する基材の製造方法に係るものである。

【0012】

【発明の作用及び効果】本発明は種々に実験により確認されたものであり、請求項はその実験結果をまとめたものである。

【0013】ただ、明確ではないが、本発明に於ける密着性の顕著な改善効果の機構は、単にポリイミドフィルムと銅層間に介在層を設けただけでは密着性は得られず、熱処理して初めて優れた密着性と耐熱性が得られること、またSEM観察（図1、図2はSEM写真のコピー）によれば熱処理後の介在層には熱処理前には見られない微細な突起が新たに生成していることが観察される

ことから、介在層と銅層及びポリイミドフィルム表面とが相互拡散を起こし特異的に強固な投錨効果が生じたことに基づくものと考えられる。

【0014】また、先に本発明者らは、特願平9-123775号において銅層を有するポリイミドフィルムの製造方法を提案している。

【0015】この製造方法は、ポリイミドフィルムにアルカリ処理等を行わなくとも銅層の密着強度に秀れ、熱老化後の密着強度にも秀れた2層タイプの銅層を有するポリイミドフィルムを実用化レベルで提供できるものである。

【0016】しかし、この製造方法は、工業的規模においては、取扱い時の室温の影響により銅層との密着強度が低下してしまう欠点があり、このため、工業的規模での生産や実際の使用における信頼性が課題となっていた。

【0017】また、ポリイミドフィルムは本来非常に水分を吸湿し易く、吸水状態では銅層との密着強度が大きく低下する欠点がある（例えば、特開平5-2396号）。

【0018】従って、ポリイミド樹脂が有する高い耐熱性、高い機械的強度を維持しつつ、より低い吸水性のポリイミド樹脂を求める要望が高まっており、種々の検討が行われているが、現状においては、吸水率が1.0～2.0%位であるのが実状である。

【0019】よって、熱処理（請求項1の第一熱処理）などによりポリイミドフィルムに含まれている水分を取り除けば、例えば、銅層を蒸着する際には、該水分の気化、膨張が発生せず、ポリイミドフィルムの銅層との蒸着面の界面の密着強度が低下する原因を隠滅できることになる。

【0020】また、ポリイミドフィルムにポリイミドシリコーンワニスのコーティング及び乾燥を施した後、300～350°Cで第二熱処理を行うことにより、該ポリイミドシリコーンワニスの架橋密度が増加したり、高沸点溶剤が蒸発したりすることによる効果も、銅層の密着の向上に寄与しているものと考えられる。

【0021】

【実施の実施の形態】本発明の具体的な実施例について

説明する。

【0022】本実施例は、予め第一熱処理を施したポリイミドフィルムにポリイミドシリコーンワニスをコーティングした後、第二熱処理を施し、続いて、ポリイミドシリコーンワニスの上に磷酸銅の熱分解、無電解メッキ、蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、CVDなどにより銅粒子を堆積せしめる銅層を有する基材の製造方法に係るものである。

【0023】ポリイミドフィルムは、ピロメリット酸またはピロメリット酸誘導体、及び／または、ビフェニルカルボン酸またはビフェニルカルボン酸誘導体と芳香族ジアミンとを縮合してなるものを使用しており、例えばカブトン（東レ・デュポン株式会社製）、ユーピレックス（宇部興産株式会社製）、アピカル（鐘淵化学工業株式会社）などの商品名で市販されているポリイミド樹脂からなるものである。

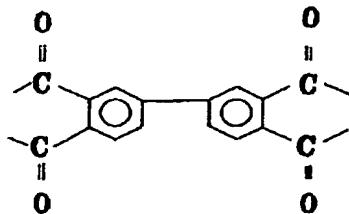
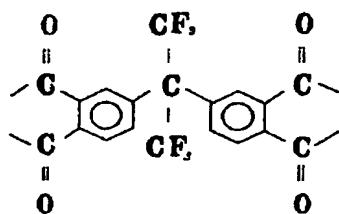
【0024】第一熱処理及び第二熱処理は、熱風循環式のオーブン、電気炉、赤外線、遠赤外線などより適宜選択された装置により、所定の処理時間で行う。装置の選択及び処理時間の選択は、ポリイミドフィルム及びポリイミドシリコーンワニスをコーティングしたポリイミドフィルムを加熱した際、ポリイミドフィルムの水分や歪などを除去し、ポリイミドシリコーンの硬化を完全硬化に至らしめて架橋度を高めた状態にできるように行う。

【0025】このポリイミドフィルムの第一熱処理は、ポリイミドフィルムを巾方向、長さ方向共に張力を与えずに、テンションをかけない状態で行う。この第一熱処理は、例えば、ポリイミドフィルムを300～350°C、23°C×50%RH下で1Hr放置し、ポリイミドフィルムの含水率が0.6～0.9%となるまで行う。

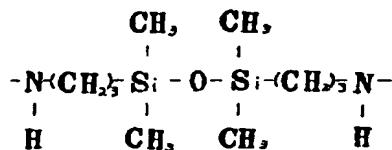
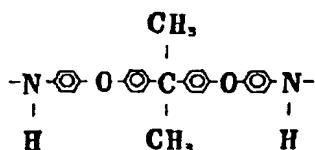
【0026】この含水率が0.6～0.9%のポリイミドフィルムの表面に、少なくとも下記の構造式のカルボン酸、アミン及びシリコーン化合物を必須構成単位として含有するポリイミドシリコーンワニスの溶液を薄く均一に付着させ、150～250°C程度の温度で1～100分間程度乾燥した後、更に300～350°Cで第二熱処理を行ってポリイミドシリコーンの固体分樹脂量として0.1～2.0g/m²位を付着させる。

【化1】

〈酸成分〉



〈アミン成分〉



ポリイミドシリコーンの固体分樹脂量は、0.1g/m²より少ないと効果が見られないので好ましくない。また、2.0g/m²より多いとポリイミドシリコーンの固体分樹脂の付着が困難となるので好ましくない。

【0027】ポリイミドシリコーンワニスの溶液は、ケトン類、ラクタム類などの溶媒を選択し、濃度は1.0～6.0wt%の範囲である。

【0028】ポリイミドシリコーンワニスを均一に付着させる方法としては、浸漬、スプレー塗布、リバースコート、キスコート、グラビアコート、など公知の方法から適宜選択できる。

【0029】蟻酸銅の熱分解により、ポリイミドシリコーンワニス塗布面の上に銅粒子を堆積せしめて銅層を形成する場合、ポリイミドフィルムと蟻酸銅とを共存させ、蟻酸銅を200～400℃の範囲で熱分解させて、該ポリイミドフィルム表面に銅を折出させる。この方法としては、例えば特開平2-305965号公報の方法が挙げられる。

【0030】尚、蟻酸銅とは、通常蟻酸第二銅化合物であり、無水蟻酸銅、蟻酸銅四水和物あるいは、これらの混合物などが挙げられ、特に無水蟻酸銅が好ましい。

【0031】また、銅層は蟻酸銅の熱分解の他に、無分解メッキ、蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、CVDなどにより銅粒子を堆積させる方法によっても形成し得る。

【0032】このような種々の手段により銅層を形成したポリイミドフィルムは、常態の密着強度が従来に比べて秀れしており、該ポリイミドフィルムのロット間での密着強度のバラツキが少なく、信頼性の高いものとなる。

【0033】また、銅層が薄い場合には、更に電解銅メッキをして当該銅層を厚くすることができる。

【0034】尚、通常、電解銅メッキが使用されるが、

ニッケル、金、その他の金属を無電解あるいは電解メッキすることも可能である。

【0035】また、ポリイミドフィルムをアルカリによるエッチング処理等することなしに、密着強度が強く熱老化後の強度低下が実質的ないか或いは少ない信頼性の高いものとなる。

【0036】以下、具体的な実施例、比較例によって更に詳述する。

【0037】【実施例1】厚さ25μmのポリイミドフィルム（商品名：カブトン100V、東レデュポン株式会社製）を320℃の熱風循環式オーブンで1Hr加熱（第一熱処理）し、23℃×50%RH（相対湿度50%）の室内に放置した後、該ポリイミドフィルムの片面にポリイミドシリコーンワニス（商品名：KJR-663、信越化学工業株式会社製）の3.0%N-メチルピロリドン/シクロヘキサン（45/55wt%比）溶液を塗布し、統いて、該ポリイミドフィルムを風乾後、180～190℃で約2～3分加熱を行った。

【0038】ポリイミドシリコーンは、固体分樹脂量として0.60g/m²付着した。

【0039】一方、無水蟻酸銅2.5gを乳鉢にて粉碎し、これに80gのブタノールを加え、超音波搅拌してスラリーとしたものを300mm角のアルミニウム製の皿の底に均一に塗布し、乾燥した。

【0040】統いて、上記処理を施したポリイミドフィルムをアルミニウム板に固定し、ポリイミドフィルム側を内面として前記アルミニウム製の皿に蓋をし、該アルミニウム製の皿をアルミニウム箔で包み、減圧容器に入れた。

【0041】統いて、減圧容器内を0.2～0.6Torrまで減圧し、300～350℃で15分間加熱（第二熱処理）した。

【0042】統いて、該アルミニウム製の皿を室温まで冷却した後、該アルミニウム製の皿からポリイミドフィルムを取り出した。

【0043】このポリイミドフィルムの表面には、厚さ $0.29\mu\text{m}$ の光沢性の銅層が形成されていた。この銅層が形成されたポリイミドフィルムに公知の電解銅メッキを施し、銅層の厚みを $1.8\mu\text{m}$ とした。

【0044】この銅層が形成されたポリイミドフィルムの 90° 引き剥がし強度(密着強度に相当)は常態で $0.95\text{kg}\cdot\text{f}/\text{cm}$ であった。

【0045】また、ポリイミドフィルムの第一熱処理前の含水率は 1.005% であり、このポリイミドフィルムの 320°C で 1hr 加熱(第一熱処理)、 $23^\circ\text{C} \times 50\%$ RHで放置後の含水率は 0.782% であった。

【0046】尚、含水率の測定方法は微量水分測定装置(平沼産業株式会社製)を用いて行った。

【0047】【実施例2】実施例1において、ポリイミドフィルムを 320°C で第一熱処理を施した後、該ポリイミドフィルムの片面にポリイミドシリコーンワニス溶液を塗布し、風乾後、 $180\sim190^\circ\text{C}$ で約 $2\sim3$ 分加熱を行い、統いて、更に 320°C で約 60 分再加熱(第二熱処理)を行った。また、その他の条件は、実施例1と同様に行つた。

【0048】この銅層が形成されたポリイミドフィルムの 90° 引き剥がし強度は常態で $1.10\text{kg}\cdot\text{f}/\text{cm}$ であった。

【0049】【実施例3】実施例1において、ポリイミドフィルムに第一熱処理を行わず、該ポリイミドフィルムの片面にポリイミドシリコーンワニス溶液を塗布し、風乾後、 $180\sim190^\circ\text{C}$ で約 $2\sim3$ 分加熱を行い、統いて、更に 320°C で約 60 分再加熱(第二熱処理)を行つた。また、その他の条件は、実施例1と同様に行つた。尚、ポリイミドシリコーンは、固体分樹脂量として $0.80\text{g}/\text{m}^2$ 付着した。

【0050】この銅層が形成されたポリイミドフィルムの 90° 引き剥がし強度は常態で $1.00\text{kg}\cdot\text{f}/\text{cm}$ であった。

【0051】【比較例1】この比較例1は、本発明者らの先願である特願平9-123775号の実施例に相当するものである。

【0052】実施例1において、ポリイミドフィルムに第一熱処理を行わず、該ポリイミドフィルムの片面にポリイミドシリコーンワニス溶液を塗布し、風乾した。また、風乾後の再加熱(第二熱処理)は行わず、その他の条件は、実施例1と同様に行つた。尚、ポリイミドシリコーンワニスは固体分樹脂量として $0.80\text{g}/\text{m}^2$ 付着した。

【0053】この銅層が形成されたポリイミドフィルムの 90° 引き剥がし強度は常態で $0.68\text{kg}\cdot\text{f}/\text{cm}$ であった。

【0054】上記の結果を下記の表1に示す。

【表1】

フィルムの種類	実施例-1 カブトン100V (東レデュポン機製)	実施例-2 カブトン100V (同上)	実施例-3 カブトン100V (同上)	比較例-1 カブトン100V (同上)
ポリイミドシリコーンワニス KJR-663 (信越化学工業製) 付着量(g/m^2)	0.60	0.60	0.80	0.08
銅蒸着メッキ厚 (μm)	18	18	18	18
常態時の水分率 (%)	1.005	1.016	0.980	1.011
フィルムを 320°C で 熱処理後の水分率 (%)	0.7820	0.800	-	-
ワニス塗布乾燥後 320°C 熱処理後の 水分率(%)	-	0.7396	0.6086	-
常態時の 90° 引き剥がし強度 ($\text{kg}\cdot\text{f}/\text{cm}$)	0.95	1.10	1.00	0.68

以上の如くである実施例1, 2, 3によれば、ポリイミドフィルムを予め第一熱処理するか、或いはポリイミドシリコーンワニスを塗布、乾燥後、更に第二熱処理を行うか、或いは第一熱処理及び第二熱処理をいずれも行うことによって銅層の密着強度がより一層秀れた銅層を有するポリイミドフィルムを製造し得ることになる。

【0055】従つて、特に2層タイプの銅層を有するポリイミドフィルムなどを工業的に実用化可能なレベルで

提供可能とし得ることになる。

【図面の簡単な説明】

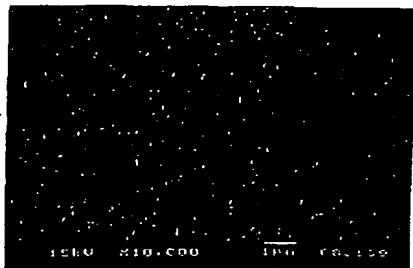
【図1】熱処理前の介在層の銅側界面のSEM写真のコピーである。

【図2】熱処理後の介在層の銅側界面のSEM写真のコピーである。

【図3】図1の説明図である。

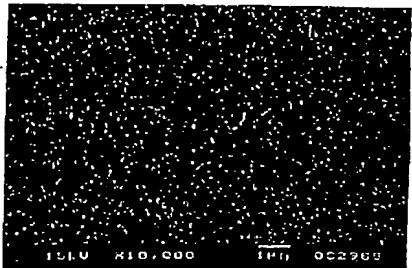
【図4】図2の説明図である。

【図1】



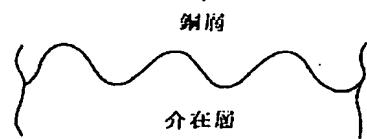
熱処理前の介在層の鋼側界面

【図2】



熱処理後の介在層の鋼側界面

【図3】



【図4】



BEST AVAILABLE COPY